

PAT-NO: JP406130879A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06130879 A

TITLE: HOLOGRAM RECORDING MATERIAL AND PRODUCTION OF  
VOLUMETRIC PHASE TYPE HOLOGRAM FORMED USING THE SAME

PUBN-DATE: May 13, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOBA, YASUMASA

YAMAGUCHI, TAKEO

YASUIKE, MADOKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYO INK MFG CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04304673

APPL-DATE: October 16, 1992

INT-CL (IPC): G03H001/02, G03C009/08 , G03F007/004 , G03F007/004 ,  
G03F007/027 , G03F007/028 , G03F007/033

US-CL-CURRENT: 359/3

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the hologram recording material exhibiting an excellent sensitivity and the volume phase type hologram formed by using the material.

CONSTITUTION: This hologram material consists of a combination of a high-polymer compd. (A) which is a single polymer of a vinyl monomer or a copolymer of  $\geq 2$  components of vinyl monomers, a compd. (B) having at least  $\geq 1$  pieces of polymerizable ethylenic unsatd. bonds, a merocyanine

deriv. (C) and  
sulfonium org. boron complex (D). This process for production of the  
volumetric phase type hologram consists in subjecting the hologram  
recording  
material to hologram exposing, then adding light and (or) heat  
thereto. As a  
result, the volumetric phase type hologram which has the high  
sensitivity over  
a wide wavelength region, is chemically stable and has a high  
resolution, high  
diffraction efficiency and high transparency is easily produced.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-130879

(43)公開日 平成6年(1994)5月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 C 9/08				
G 0 3 F 7/004	5 1 1			
	5 2 1			
7/027				

審査請求 未請求 請求項の数4(全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-304673

(22)出願日 平成4年(1992)10月16日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 鳥羽 泰正

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72)発明者 山口 岳男

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72)発明者 安池 円

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 ホログラム記録材料及びそれを用いた体積位相型ホログラムの製造方法

(57)【要約】

【目的】優れた感度を示すホログラム記録材料およびそれを用いた体積位相型ホログラムの製造方法を提供すること。

【構成】ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物

(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、メロシアニン誘導体

(C)とスルホニウム有機ホウ素錯体(D)との組合せによりなるホログラム材料と、該ホログラム記録材料をホログラム露光の後、光および(または)熱を加える体積位相型ホログラムの製造方法。

【効果】本発明により、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、かつ高解像度、高回折効率、高透明性を有する体積位相型ホログラムを簡単に製造することが可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、メロシアニン誘導体(C)及びスルホニウム有機ホウ素錯体(D)の組み合わせを含むことを特徴とするホログラム記録材料。

【請求項2】 ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)が、架橋可能な(メタ)アクリロイル基を有することを特徴とする請求項1記載のホログラム記録材料。

【請求項3】 ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)の屈折率と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の屈折率との屈折率差が0.005以上であることを特徴とする請求項1記載のホログラム記録材料。

【請求項4】 ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、メロシアニン誘導体(C)及びスルホニウム有機ホウ素錯体(D)の組み合わせを含むことを特徴とする請求項1記載のホログラム記録材料を用いてホログラムを製造するにあたって、該記録材料をホログラム露光したのち、光および(または)熱を加えることを特徴とする体積位相型ホログラムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学的安定性や耐環境特性に優れ、広い感光波長領域特性と高い感度特性を合わせ持ち、かつ解像度、回折効率及び透明性に優れたホログラム記録材料及びそれを用いた体積位相型ホログラムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ホログラム記録用材料として、漂白処理銀塩および重クロム酸ゼラチン系の感光材料が一般に使用されてきた。しかし、これを用いたホログラム材料は、ともに煩雑な湿式現像処理を必要とし、さらに解像度または耐環境特性、例えば耐湿性、耐候性に劣るという問題点を有していた。

【0003】この様な問題点を解決すべく、フォトポリマーを用いたホログラム記録材料が提案されている。例えば特公昭62-22152号公報においては、2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能単量体、非架橋性の重合体および開始剤との組み合わせを特徴とするホログラム記録材料が開示されている。当該公知技術に従えば、回折効率、解像度及び耐環境特性などの点において優れたホログラムを製造することができるが、感度特性および感光波長領域特性に劣る。あるいはホログラ

ムの製造において湿式処理工程を採用しているなどの製造上の煩雑性、また、溶媒浸漬操作時に生じる空隙やひび割れに起因する現像むらや、白化による透明性の低下などの問題が生じるなどの欠点を有していた。また、使用される重合体が非架橋性であるために、硬化膜の強度に劣るという欠点があった。

【0004】一方、ホログラムの製造工程において複雑あるいは煩雑な湿式処理工程を必要としない、唯一の処理工程として干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なフォトポリマーを使ったホログラム記録材料(および)あるいはその製造法が開示されている。例えば、特開平2-3081号公報あるいは特開平2-3082号公報においては、ポリマーあるいはモノマーのどちらか一方が芳香環あるいはハロゲン原子を含む置換基を有することを特徴とする熱可塑性ポリマーと液体エチレン性モノマー、及び光開始剤から構成されるホログラム記録用光重合性組成物及び屈折率画像用エレメントが開示されている。この公知技術に従えば、高回折効率、高解像度、耐環境特性及び透明性に優れたホログラムが製造されることが、SPIE「Practical Holography IV」、第1212巻、30頁(1990年)及び「Journal of Imaging Science」、第35巻、19頁及び25頁(1991年)にて実証されている。しかしながら、該ホログラム記録材料をフルカラーに適用する場合において、特に600nm以上の波長光の露光においては露光エネルギーを数100mJ/cm<sup>2</sup>も要し、感度特性に劣るという欠点を有していた。この様な欠点は、ホログラムの複製において、露光時間の短縮ができないなど生産工程上問題となった。

【0005】また、特開平2-51188号公報においては、屈折率に差がある分子内に1個以上の重合性炭素-炭素二重結合を有する化合物の複数からなるホログラム用組成物が開示されてる。この公知技術に従えば、煩雑な処理工程を必要としない高解像度及び高回折効率のホログラムが製造されるが、分子内に1個以上の重合性炭素-炭素二重結合を有する化合物の一つとして、ガラス転移温度の低いウレタンアクリレートを使用しているため、ホログラムの耐熱特性において劣るという欠点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐環境特性に優れ、また広い感光波長領域において高感度で、かつ解像度、回折効率及び透明性に優れた特性を持つホログラム記録材料及びそれを用いた体積位相型ホログラムの簡便な製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐環境特性に優れ、解像度、回折効率、透明性及び感度特性に優れたホログラム記録材料及びそれを用いた体積位相型ホロ

グラムの簡便な製造方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

【0009】すなわち、第一の発明は、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、メロシアニン誘導体(C)及びスルホニウム有機ホウ素錯体(D)の組み合わせを含むことを特徴とするホログラム記録材料であり、第二の発明は、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)が、架橋可能な(メタ)アクリロイル基を有することを特徴とするホログラム記録材料であり、第三の発明は、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)の屈折率と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の屈折率との屈折率差が0.005以上であることを特徴とする第一の発明のホログラム記録材料であり、第四の発明は、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物

(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、メロシアニン誘導体

(C)およびスルホニウム有機ホウ素錯体(D)の組合せを含むことを特徴とするホログラム記録材料を用いてホログラムを作成するに当たって、該ホログラム記録材料をホログラム露光したのち、光および(または)熱を加えることを特徴とする体積位相型ホログラムの製造方法である。

【0010】以下、詳細にわたって本発明を説明する。

【0011】先ず、本発明で使用されるビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)を例示する。この様なビニルモノマーの重合体としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-エチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、テトラヒドロフルフリールなどの鎖状、分枝状及び環状アルキルの(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、グリセロール、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-ヒドロキシプロピルフタレートなどの水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、フェニル、4-メト

キシカルボニルフェニル、4-エトキシカルボニルフェニル、4-ブトキシカルボニルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、ベンジル、4-フェニルエチル、4-フェノキシジエチレングリコール、4-フェノキシテトラエチレングリコール、4-フェノキシヘキサエチレングリコール、4-ビフェニルなどの芳香環を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、フェロセニルメチル、フェロセニルエチルなどの鉄原子を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、トリフルオロエチル、テトラフルオロプロピル、ヘプタデカフルオロデシル、オクタフルオロペンチル、2,3-ジブロモプロピルなどのハロゲン原子を含有する(メタ)アクリル酸エステルの重合体、トリメトキシシリルプロピルなどのアルコキシシラン基を含有する(メタ)アクリル酸エステルの重合体、N,N-ジメチルアミノエチル、N,N-ジエチルアミノエチル、ト-ブチルアミノエチルなどのアミノ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、p-ビニル安息香酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基を含有するビニルモノマーの重合体、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレートなどのリン酸基含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、スチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシメチルスチレン、4-ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、パーフルオロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリジン、ビニルブチラール、ビニルアセタールなどのビニルモノマーの重合体が挙げられ、またこれらの2成分以上の共重合体が挙げられる。

【0012】次に、本発明において使用されるビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体で架橋可能な(メタ)アクリロイル基を有する高分子化合物としては、前記ビニルモノマーの重合体の内、水酸基、カルボキシル基、リン酸基、クロロメチル基あるいはエポキシ基などの官能基を有するビニルモノマーを単位として含む高分子化合物に、(メタ)アクリロイル基を導入することによって得られる。この様な反応性高分子は、例えば、機能性高分子シリーズ「反応性高分子」、岩倉義男、栗田恵輔著、講談社サイエンテ

ィフィク(1977年)、あるいは機能性シリーズ「感光性高分子」、永末元太郎、乾英夫著、講談社サイエティフィク(1977年)に記載されている方法にて合成することができる。

【0013】本発明で使用する重合性エチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)としては、単官能または多官能ビニルモノマーの他にオリゴマーを含むものであり、さらに高分子量化合物であってもよい。次にこれらの化合物を例示する。

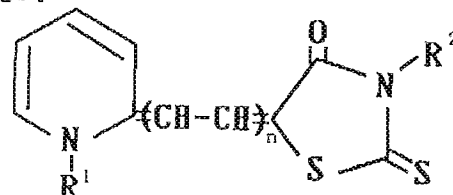
【0014】(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和酸化合物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物、テトラヒドロフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルカルバゾール等のビニルモノマー、さらには、脂肪族ポリヒドロキシ化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、ソルビトール、マンニトールなどのジあるいはポリ(メタ)アクリルエステル類、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートなどのフッ素原子含有(メタ)アクリレート化合物、2, 3-ジブromoプロピル(メタ)アクリレート、トリブromoフェノールトリエチレンオキシド(メタ)アクリレート、p-ブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラブromoビスフェノールAエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレートなどの臭素原子含有(メタ)アクリレート化合物、フェニル(メタ)アクリレート、4-メトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニル(メタ) \*

\*アクリレート、4-ブトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-フェニルエチル(メタ)アクリレート、4-フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-ビフェニル(メタ)アクリレート、フタル酸エピクロヒドリン変性ジ(メタ)アクリレートなどの芳香環を含有する(メタ)アクリレート化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジあるいはポリ(メタ)アクリレート化合物、イソシアヌル酸のエチ(プロピ)レンオキシド変性(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂、フェロセニルメチル(メタ)アクリレート、フェロセニルエチル(メタ)アクリレート、亜鉛ジ(メタ)アクリレートなどの重金属原子含有(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。

【0015】本発明で使用するメロシアニン誘導体(C)としては、一般式(1)ないし一般式(12)

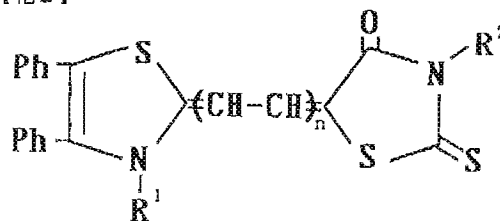
【0016】一般式(1)

【化1】



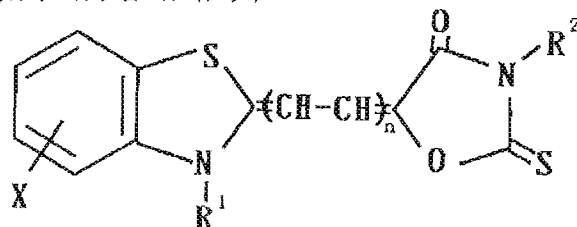
【0017】一般式(2)

【化2】



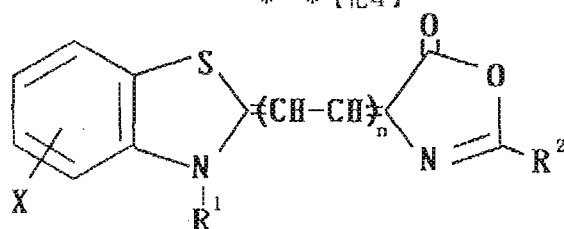
【0018】一般式(3)

【化3】



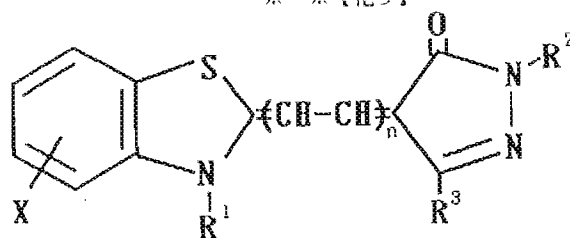
【0019】一般式(4)

\* \* 【化4】



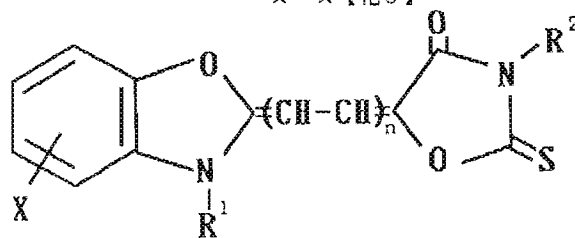
【0020】一般式(5)

※ ※ 【化5】



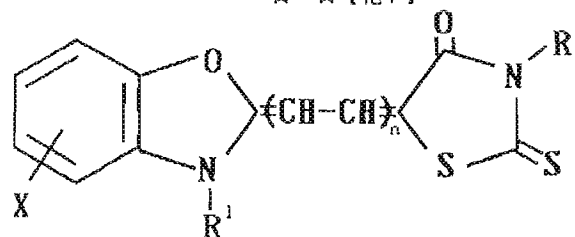
【0021】一般式(6)

★ ★ 【化6】



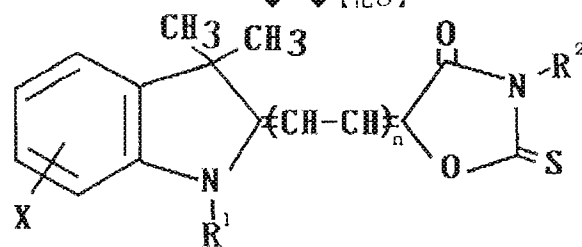
【0022】一般式(7)

☆ ☆ 【化7】



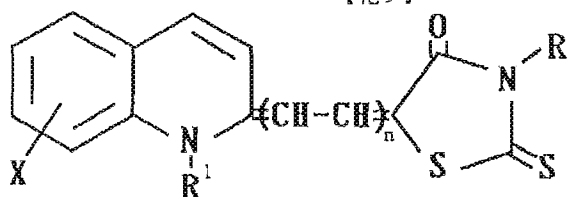
【0023】一般式(8)

◆ ◆ 【化8】



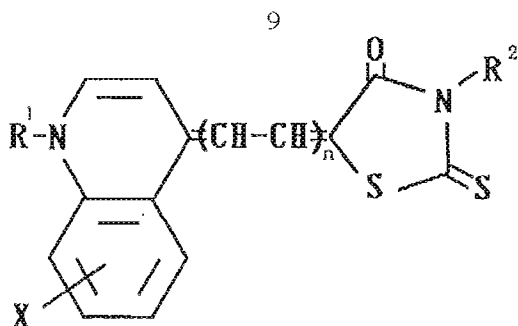
【0024】一般式(9)

\* \* 【化9】

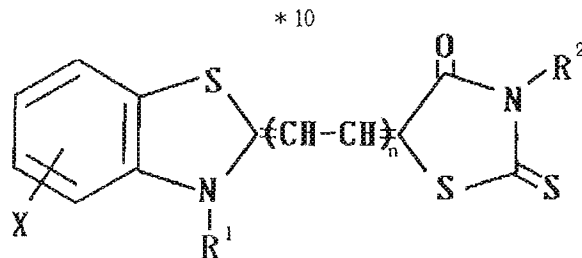


【0025】一般式(10)

【化10】

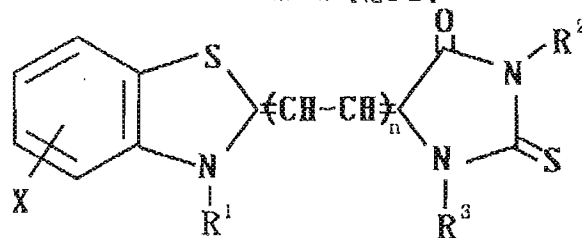


10  
\*【0026】一般式(11)  
【化11】



【0027】一般式(12)

※ ※【化12】



(一般式(1)ないし一般式(12)において、nは1または2を表す。一般式(3)ないし一般式(12)において、Xは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基またはハロゲン原子を表し、一般式(2)においてPhはフェニル基を表す。一般式(1)ないし一般式(12)において、R¹、R²及びR³はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アリール基、置換アリール基またはアラルキル基を示し、互いに同じでも異なっても良い。)で表されるメロシアニン誘導体(C)が挙げられる。

【0028】置換アルキル基の置換基としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ジアルキルアミノ基、テトラヒドロフリル基、オキサニル基(またはテトラヒドロピラニル基)、またはジオキサニル基を表し、これらの置換基が1個のみまたは2個がアルキル基に結合した置換アルキル基を表す。置換アルキル基の具体例としては、前述の置換基Xが置換アルキル基を現す場合の具体例の他に、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、シアノメチル基、2-シアノメチル基、3-シアノプロピル基、メトキシエチル基、2-

★メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、エトキシメチル基、ジメトキシメチル基、2,2-ジメトキシエチル基、2,2-ジエトキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プロポキシカルボニルメチル基、2-(メトキシカルボニル)エチル基、2-(エトキシカルボニル)エチル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基、2-テトラヒドロフリル基、2-オキサニル基、4-オキサニル基、ジオキサニル基を挙げることができる。

【0029】アルケニル基としては炭素原子数2から4までの直線状または分枝状のアルケニル基を表し、その具体例としてはビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプロペニル基を挙げることができる。一般式(1)ないし一般式(12)で表されるメロシアニン誘導体は「Journal of American Chemical Society」誌の第73巻、第5326~5332頁(1951年)及びL. G. S. Brookerらの「Studies in the Cyanine Dye Series XI, The Merocyanines」に記載の方法に従い合成することができるし、または(株)日本感光色素研究所から入手することがで



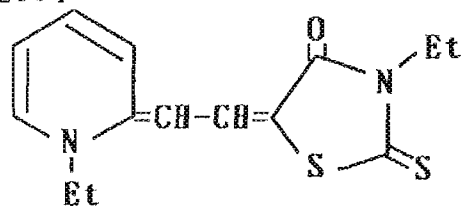
きる。

【0030】この様なメロシアン誘導体の具体例としては、次に示される化合物が挙げられる。即ち、5-〔(1'-エチル-2'-ピリリデン)エチリデン〕-3-エチルローダニン、5-〔(3'-エチル-4', 5'-ジフェニル-2'-チアゾリリデン)エチリデン〕-3-エチルローダニン、5-〔(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン〕-3-エチル-4-オキソ-2-チオキサゾリジン、5-〔(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン〕-2-フェニル-5(4)オキサゾロン、5-〔(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン〕-1-フェニル-3-メチル-ピラズロン、5-〔(3'-エチル-2'-ベンゾオキサゾリリデン)エチリデン〕-3-エチル-4-オキソ-2-チオキソオキサゾリジン、5-〔(3'-エチル-2'-ベンゾオキサゾリリデン)エチリデン〕-3-エチルローダニン、5-〔(3', 3'-ジメチル-2'-インドリリデン)エチリデン〕-3-エチル-4-オキソ-2-チオキソオキサゾリジン、5-〔(1'-エチル-2'-キノリリデン)エチリデン〕-3-エチルローダニン、5-〔(1'-エチル-2'-キノリリデン)エチリデン〕-3-エチルローダニン、5-〔(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン〕-3-エチルローダニン、5-〔(3'-エチル-2'-ベ\*

\*ンゾチアゾリリデン) プテニリデン〕-3-エチルローダニンなどを挙げることができる。具体的な化合物(a)ないし化合物(1)を次に示す。

【0031】化合物(a)

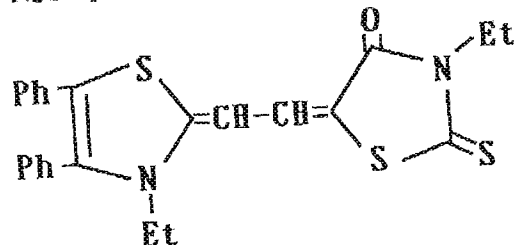
【化13】



(式中、Etはエチル基を表す。)

【0032】化合物(b)

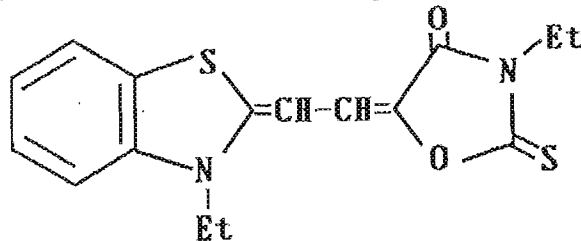
【化14】



(式中、Etはエチル基、Phはフェニルを表す。)

【0033】化合物(c)

【化15】

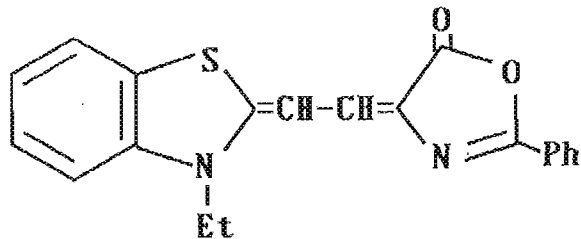


(式中、Etはエチル基を表す。)

【0034】化合物(d)

※【化16】

※



(式中、Etはエチル基、Phはフェニルを表す。)

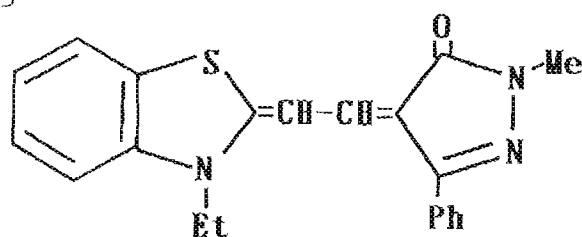
【0035】化合物(e)

★【化17】

★

13

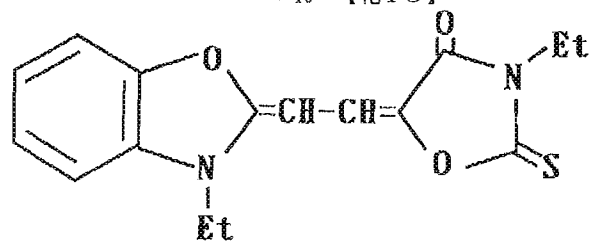
14



(式中、Meはエチル基、Etはエチル基、Phはフェニルを表す。)

\*【0036】化合物(f)

\*10【化18】

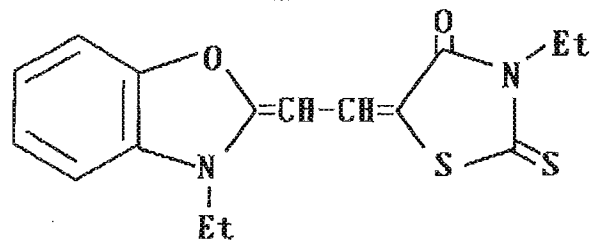


(式中、Etはエチル基を表す。)

※【化19】

【0037】化合物(g)

※

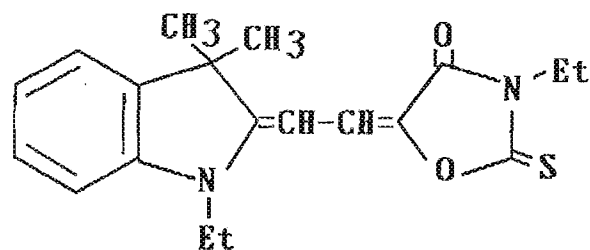


(式中、Etはエチル基を表す。)

★【化20】

【0038】化合物(h)

★

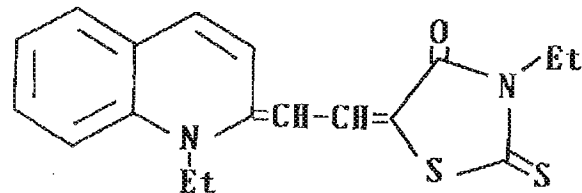


(式中、Etはエチル基を表す。)

☆【化21】

【0039】化合物(i)

☆

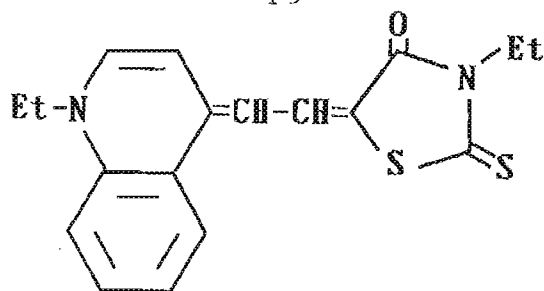


(式中、Etはエチル基を表す。)

【0040】化合物(j)

【化22】

15

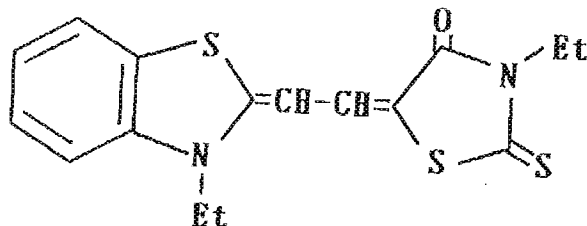


16

\* (式中、Etはエチル基を表す。)

【0041】化合物(k)

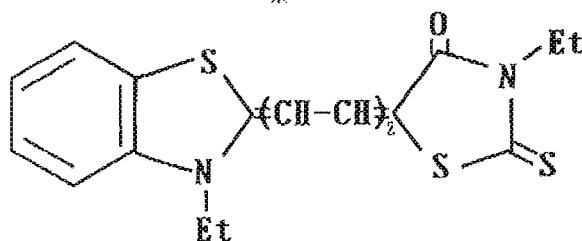
【化23】



(式中、Etはエチル基を表す。)

【0042】化合物(l)

\*【化24】

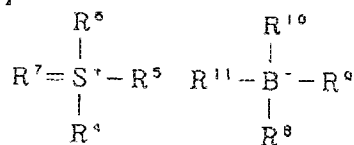


(式中、Etはエチル基を表す。)

【0043】次に、本発明で使用するスルホニウム有機ホウ素錯体(D)は、一般式(13)

【0044】一般式(13)

【化25】



(式中 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよい脂環基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアミノ基より選ばれる基を、 $R^7$ は酸素原子もしくは孤立電子対を、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基より選ばれる基を示し、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ はその2個以上の基が結合している環状構造であってもよく、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ の二つ以上が同時に置換基を★50

★有してもよいアリール基となることなく、 $R^8$ 、

$R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ 全てが同時に置換基を有してもよいアリール基となることはない。)で表されるスルホニウム有機ホウ素錯体またはオキソスルホニウム有機ホウ素錯体から選ばれるスルホニウム有機ホウ素錯体を示す。一般式(13)で表されるスルホニウム有機ホウ素錯体は、特願平4-56831号にて記載の方法に従い合成することができる。

【0045】一般式(13)におけるスルホニウムまたはオキソスルホニウムカチオン上の置換基 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ において、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、アリル基、ベンジル基、アセチル基、フェニル基、サリチル基、アニル基、シアノメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、メンチル基、ピナニル基等が、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、p-メトキシフェニル基、p-フェニル基、ナフチル基、アンズリル基、フェナントリル基、p-シアノフェニル基、2,4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、p-フルオロフェニル基、p-クロロフェニル

基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、*p*-フェニルチオフェニル基等が、置換基を有してもよいアルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、3,3-ジシアノ-1-プロペニル基等が、置換基を有してもよい脂環基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、1-シクロヘキセニル基等が、置換基を有してもよいアルコキシル基としてはメトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等が、置換基を有してもよいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基、*p*-フルオロフェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基等が、置換基を有してもよいアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等が、置換基を有してもよいアリールチオ基としては、フェニルチオ基、*p*-トリルチオ基、*p*-シアノフェニルチオ基等が、置換基を有してもよいアミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、アニリノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基等が挙げられ、さらにR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はその2個以上の基が結合している環状構造であってもよく、例えば、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、1,4-ジクロロテトラメチレン基等の置換基を有してもよいアルキレン基、エチレンジオキシ基、ジエチレンジオキシ基、アジボイル基、エチレンジチオ基等が挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】また、一般式(13)における有機ホウ素アニオン上の置換基R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>において、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、アリル基、ベンジル基等が、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、ク\*

\*メニル基、*p*-メトキシフェニル基、ナフチル基、2,4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、*p*-フルオロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-プロモフェニル基等が、置換基を有してもよいアルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基等が、置換基を有してもよいアルキニル基としては、エチニル基、2-*tert*-ブチルエチニル基、2-フェニルエチニル基等が挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

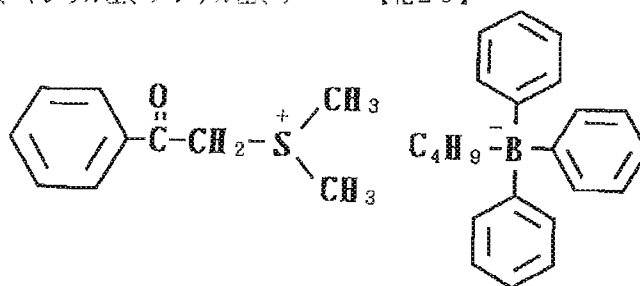
【0047】一般式(13)において特に好ましい構造としては、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>のうち少なくとも1つが、置換基を有してもよいアリル基、置換基を有してもよいベンジル基、置換基を有してもよいビニル基、もしくは置換基を有してもよいフェナシル基のいずれかであり、R<sup>8</sup>が置換基を有してもよいアルキル基であり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>が置換基を有してもよいアリール基である構造である。

【0048】この理由として、一般式(13)で示される重合開始剤が、メロシアニン誘導体(C)によって効果的に光増感分解されることが要求されるが、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>の内、少なくとも一つに、置換基を有してもよいアリル基、置換基を有してもよいベンジル基、置換基を有してもよいビニル基、もしくは置換基を有してもよいフェナシル基を導入することによって、一般式(13)で示される重合開始剤の電子受容性が高まり、且つ、これらの基が優先的且つ効率的にスルホニウムまたはオキソスルホニウムカチオンから分解する性質を帯びることによって、フリーラジカルの発生効率が高まると考えられ、その結果感度の向上を図ることが可能となるからである。

【0049】具体的な化合物(m)ないし(s)を次に示す。

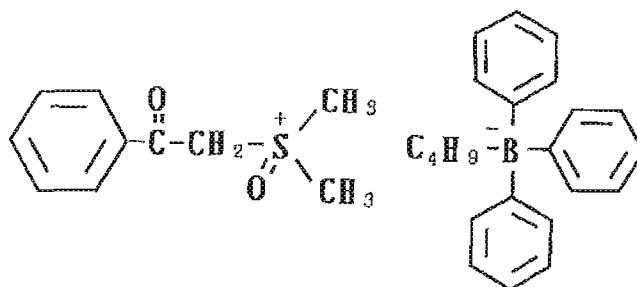
【0050】化合物(m)

【化26】



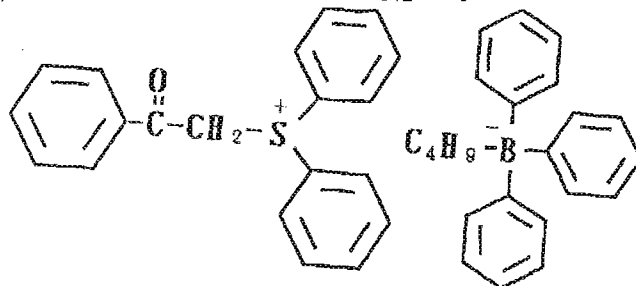
【0051】化合物(n)

※ ※【化27】



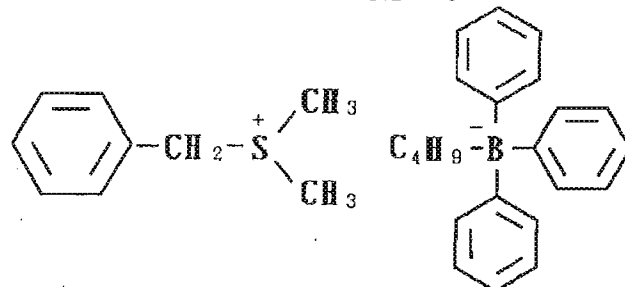
【0052】化合物(o)

\* \* 【化28】



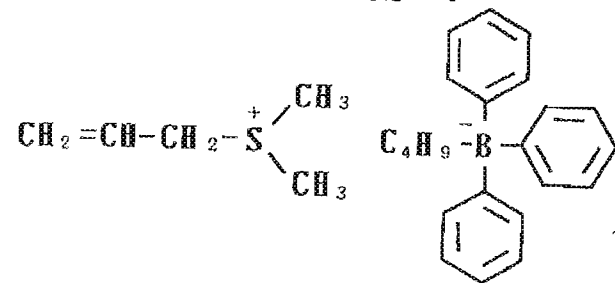
【0053】化合物(p)

\* \* 【化29】



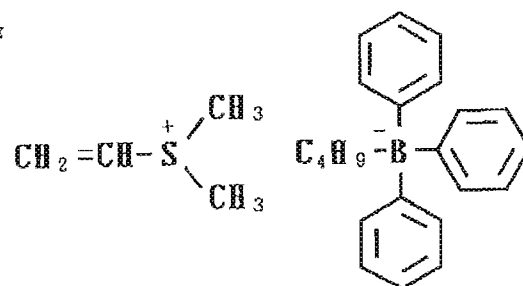
【0054】化合物(q)

\* \* 【化30】

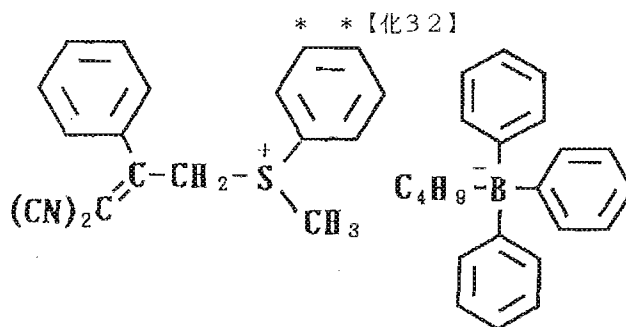
【0055】化合物(r)  
【化31】

☆

☆



【0056】化合物(s)



【0057】本発明で使用のホログラム記録用感光材料は、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、およびメロシアン誘導体(C)とスルホニウム有機ホウ素錯体(D)からなる光重合開始剤を、任意の濃度で適当な溶媒中に溶解させ、得られた溶液をガラス板等の基板上に皮膜状に塗布して得ることができるが、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)の屈折率と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の屈折率との屈折率差が0.005以上であることが好ましく、さらに屈折率差が0.02以上であることがより好ましい。上記各成分の配合比に特定の制限はないが、照射用レーザー光の透過率が1%以上となるようにメロシアン誘導体(C)の濃度を調製することが好ましい。さらに必要に応じて、各種添加剤、例えば可塑剤、連鎖移動剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、レベリング剤等を添加してもよい。

【0058】ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)の全感光材料中に占める量は、高回折効率を有するホログラム記録を行なうためには、10~90重量%、好ましくは、30~70重量%である。重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の使用量は、支持体であるビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)100重量部に対し10~200重量部、好ましくは40~150重量部である。上記範囲を逸脱すると高い回折率の維持および感度特性の向上が困難となるので好ましくない。

【0059】本発明で使用の光重合開始剤のうち、一般式(1)ないし一般式(12)のメロシアン誘導体(C)は、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)100重量部に対し、0.1~30重量部、好ましくは、0.5~15重量部の範囲で使用される。使用量は感光層膜厚と該膜厚の光学密度によって制限を受け※50

※る。即ち、光学密度が2を越さない範囲で使用するが好ましい。またスルホニウム有機ホウ素錯体(D)は、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部の範囲で使用される。

【0060】上記のような組成比のホログラム記録感光材料を適当な溶媒に溶解させた感光液をスピンコーター、ロールコーター、ナイフコーターまたはバーコーターなどを用いることによって、直接ガラス板、プラスチックフィルムなどの基材上に感光膜を形成する。さらに、その上に、酸素遮断のための保護層を形成してもよい。保護層は、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコールまたはポリエチレンテレフタレートなどのプラスチック製のフィルムまたは板を貼合わせるか、前記ポリマーの溶液を塗工してもよい。また、ガラス板を貼合わせてもよい。また、保護層と感光膜の間(および)または、基材と感光膜の間に、気密性を高めるために粘着剤または液状物質を存在させてもよい。

【0061】以上のようにして得られたホログラム記録感光材料によって形成された感光板またはフィルムは、振動の影響を受けないようホルダーに固定したのち、He-Cdレーザー、Arイオンレーザー、He-Neレーザー、Krイオンレーザーあるいはルビーレーザーなどの可視光レーザーを照射し体積位相型ホログラム記録を行なう。図1に光学系の一例を示す。

【0062】ホログラム記録された感光板またはフィルムは、未露光部分または露光量の少ない部分の定着のため、光および(または)熱を加えることを必要とする。光は、可視光レーザーの他、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプなどの可視光および(または)紫外光を用いる。熱は、40℃から160℃の間で加熱するのが好ましい。ホログラム記録された感光板またはフィルムに、光と熱を同時に加えても、光と熱を別々に加えてもよい。また、光および(または)熱を加える前後に、保護膜を剥離する操作をおこなってもよい。

【作用】本発明で使用のホログラム記録材料は、ビニル

## 23

モノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物

(B)、メロシアン誘導体(C)とスルホニウム有機ホウ素錯体(D)との組合せを含むことを特徴とする。  
【0063】ホログラム記録において、該光重合性のホログラム記録材料にレーザー光を照射すると、該レーザー照射部位中干渉作用の強い部位においては、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の重合反応が生じ、その際に、干渉作用の弱い部位にある重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)は、該レーザー光の干渉作用の強い部位へ拡散し重合する。従って、該レーザー光の干渉作用の強い部位では、干渉作用の弱い部位に比べ密度が向上し、その結果両部位間に屈折率差が生じホログラムが記録される。この時、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)の屈折率と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の屈折率との屈折率差が0.005以上である場合、該レーザー光の干渉作用の強い部位と弱い部位の屈\*

ポリメタクリル酸メチル	100部
フェノキシエチルアクリレート	90部
メロシアン誘導体(化合物a)	2部
スルホニウム有機ホウ素錯体(化合物m)	5部
ジオキサン	900部

上記からなる感光液を100×125×3mmのガラス板上に、感光液乾燥後の膜厚が7μmとなるように3ミリアプリケーターを用いて塗布し、ホログラム記録用感光板を作成した。さらに、3ミリアプリケーターでポリビニルアルコールの5重量%水溶液を塗布した。この感光板に、図1に示すホログラム作成用光学系でArイオンレーザーの488nmの光を用いてホログラム露光を実施した後、更に二光束の一方を遮断してホログラム露光と同じ露光時間に晒し、その後120℃オープンに1時間おいた。回折効率は、日本分光工業(株)製ART25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置できる。幅0.3mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。露光量5mJ/cm<sup>2</sup>で、プレイバック波長が500nm、回折効率が70%のホログラムが作製された。このホログラムを25℃、60%RHの環境下に180日間、あるいは90℃の環境下に7日間放置しても回折効率の低下は認められなかった。

## 【0065】実施例2～12

実施例1におけるメロシアン誘導体(a)を、メロシアン誘導体(b)ないしメロシアン誘導体(1)に\*

## 24

\* 折率差が大きくなり、回折効率の高い体積位相型ホログラムが製造されたものと推量される。さらにホログラム記録後、光および(または)熱による後処理工程を加えることにより未反応であった重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の重合が促進され、化学的に安定な且つ経時変化のないホログラムが製造される。この時、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物(A)が、架橋可能な(メタ)アクリロイル基を有する場合においては、(A)と(B)との間で架橋反応が生じ、さらに化学的に安定な且つ経時変化のないホログラムが製造される。また、この後処理工程によって、着色成分として残存していたメロシアン誘導体(C)が効果的に消色され、ホログラムの透明性を向上させることになる。

## 【0064】

【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、部は特に断わりのない限り重量部を表わす。

## 実施例1

\* 替えて、実施例1と同様の操作を行なった時の、感度特性、回折効率、プレイバック波長及び保存安定性試験結果を第1表にまとめて示した。尚、実施例5ないし8ではArイオンレーザーの514nm光を、実施例9および10ではHe-Neレーザーの633nm光を、実施例12ではKrイオンレーザーの647nm光を用いた。

## 【0066】実施例13～18

実施例12におけるスルホニウム有機ホウ素錯体(m)を、スルホニウム有機ホウ素錯体(n)ないしスルホニウム有機ホウ素錯体(s)に替えた他は、実施例12と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、プレイバック波長及び保存安定性試験結果を表2にまとめて示した。

## 【0067】実施例19

実施例10における重合可能なモノマーを、テトラブロモビスフェノールAエチレンオキシド変性ジメタクリレートに替えた他は、実施例10と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、プレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

## 【0068】実施例20

実施例10における重合可能なモノマーを、N-ビニルカルバゾールに替えた他は、実施例10と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、プレイバック波長

25

及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

【0069】実施例21

実施例10における重合可能なモノマーを、トリプロモフェノールトリエチレンオキシド変性アクリレートに替えた他は、実施例10と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

【0070】実施例22

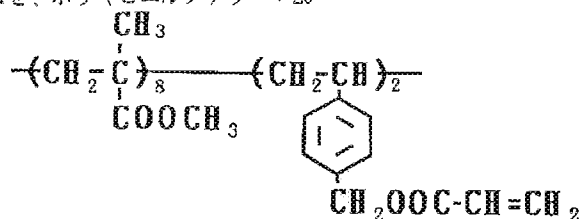
実施例10における重合可能なモノマーを、フェロセニルエチルメタクリレートに替えた他は、実施例10と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

【0071】実施例23

実施例21におけるPMMAを、ポリ(イソボルニルメタクリレート)に替えた他は、実施例21と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

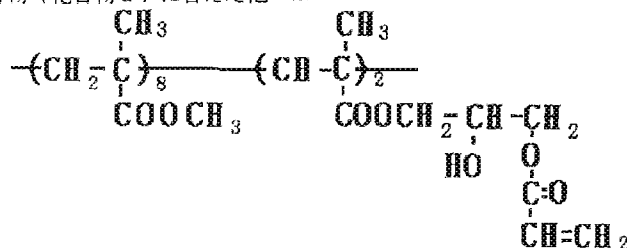
【0072】実施例24

実施例21におけるPMMAを、ポリ(ビニルブチラー\*20



【0076】実施例27

実施例21におけるPMMAを、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとのモル比で8対2の共重合体に、ジメチルアニリンを触媒としてアクリル酸をトルエン中、酸素存在化、60℃で反応させ、アクリロリル基を導入した高分子化合物(化合物u)に替えた他 ※



【0078】実施例28

実施例21におけるPMMAを、メチルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのモル比で8対2の共重合体に、アクリル酸クロライドをジメチルホルムアミド中、酸素存在化、室温で反応させ、アクリロリル基を導入した高分子化合物(化合物v)に替えた他★

26

\*ル)に替えた他は、実施例21と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

【0073】実施例25

実施例21におけるPMMAを、ポリ(ビニルアセテート)に替えた他は、実施例21と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

【0074】実施例26

10 実施例21におけるPMMAを、メチルメタクリレートとクロロメチルスチレンとのモル比で8対2の共重合体にアクリル酸カリウムをジメチルホルムアミド中、酸素存在化、60℃で反応させアクリロリル基を導入した高分子化合物(化合物t)に替えた他は、実施例21と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

【0075】化合物(t)

【化33】

※は、実施例21と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

【0077】化合物(u)

【化34】

★は、実施例21と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

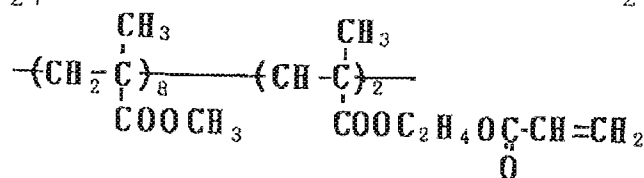
【0079】化合物(v)

【化35】



27

28



## 【0080】実施例29

実施例21におけるPMMAをポリ(p-ブロモフェニルメタクリレートに、トリブロモフェノールトリエチレンオキシド変性ジアクリレートをトリフルオロエチル

アクリレートに替えた他は、実施例21と同様の方法で

操作した時の、感度特性、回折効率、プレイバック波長

及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

## 【0081】実施例30

実施例29におけるポリ(p-ブロモフェニル)メタクリレート

をポリ(スチレン)に替えた他は、実施例29と同様の方法で

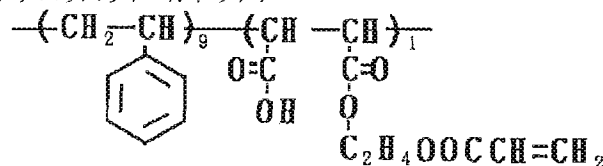
操作した時の、感度特性、回折効率、プレイバック波長及び

保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

## 【0082】実施例31

実施例21におけるPMMAをポリ(α-ナフチルスチレン)に、トリブロモフェノールトリエチレンオキシド変性ジアクリレート

をペンタエリスリトールトリアク\*



## 【0085】表1

## 【0086】

\*リレート替えた他は、実施例21と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、プレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3にまとめて示した。

## 10 【0083】実施例32

実施例21におけるPMMAを、スチレンと無水マレイン酸とのモル比で9対1の共重合体に、2-ヒドロキシエチルアクリレート

をトルエン中、ジメチルアニリンを触媒に用い、

酸素存在化、60℃で反応させ、アクリロリル基を導入した高分子化合物(化合物w)に、トリブ

ロモフェノールトリエチレンオキシド変性ジアクリレート

をトリフルオロエチルアクリレート替えた他は、実施例21と同様の方法で

操作した時の、感度特性、回折効率、プレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3

にまとめて示した。

【0084】化合物(w)

【化36】

## 30※【表1】

※

29

実施例	メロシアン 誘導体 (C)	スルホニウム有機 ホウ素錯体 (D)	高分子化合物 (A)	化合物 (B)	記録波長 (nm)	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	回折効率 (%)	プレイバック 波長 (nm)	保存性1* (日)	保存性2** (日)
1	化合物 (a)	化合物 (m)	PMMA	フェノキシエチル アクリレート	488	5	70	500	>180	>7
2	" (b)	"	"	"	488	7	70	500	>180	>7
3	" (c)	"	"	"	488	5	70	500	>180	>7
4	" (d)	"	"	"	488	5	70	500	>180	>7
5	" (e)	"	"	"	514	7	70	500	>180	>7
6	" (f)	"	"	"	514	6	70	500	>180	>7
7	" (g)	"	"	"	514	8	70	500	>180	>7
8	" (h)	"	"	"	514	4	70	500	>180	>7
9	" (i)	"	"	"	633	3	70	500	>180	>7
10	" (i)	"	"	"	633	3	70	500	>180	>7
11	" (k)	"	"	"	488	5	70	500	>180	>7
12	" (l)	"	"	"	647	8	70	500	>180	>7

【0087】\* 25℃、60%RH保存下における耐  
久性

\*\*90℃保存下における耐久性

【0088】表2

【0089】

【表2】

(17)

特開平6-130879

31

32

【0090】\* 25℃、60%RH保存下における耐  
久性

\*\*90℃保存下における耐久性

【0091】表3

【0092】

【表3】

10

20

30

40

実施例	メロシアニン 誘導体 (C)	スルホニウム有機 ホウ素錯体 (D)	高分子化合物 (A)	化合物 (B)	記録波長 (nm)	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性1* (日)	保存性2** (日)
13	化合物 (1)	化合物 (n)	PMMA	フェノキシエチ ルアクリレート	647	3	70	650	>180	>7
14	" (1)	" (o)	"	"	647	1	70	650	>180	>7
15	"	" (p)	"	"	647	5	70	650	>180	>7
16	"	" (q)	"	"	647	7	70	650	>180	>7
17	"	" (r)	"	"	647	7	70	650	>180	>7
18	"	" (s)	"	"	647	7	70	650	>180	>7

33

34

実施例	導電体(C)	スルホン基含有有機高分子化合物(D)	高分子化合物(A)	化合物(B)	記録波長(nm)	露光量(mJ/cm <sup>2</sup> )	回折効率(%)	ズレバック長さ(nm)	保存性1*(%)	保存性2**
19	化合物(j)	化合物(m)	PMMA	テトラプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	2	80	630	>180	>7
20	"	"	"	N-ビニルカルバゾール	633	5	85	630	>180	>7
21	"	"	"	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	3	90	630	>180	>7
22	"	"	"	フェニト	633	5	85	630	>180	>7
23	"	"	ポリ(イソボル ニルメタクリレ ート)	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	3	90	630	>180	>7
24	"	"	ポリ(ビニル アクリレート)	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	3	90	630	>180	>7
25	"	"	ポリ(ビニル アクリレート)	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	3	90	630	>180	>7
26	"	"	化合物t	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	2	90	630	>180	>7
27	"	"	化合物u	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	2	90	630	>180	>7
28	"	"	化合物v	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	2	90	630	>180	>7
29	"	"	ポリ(ビニル アクリレート)	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	10	90	630	>180	>7
30	"	"	ポリ(スチレン アクリレート)	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	10	80	630	>180	>7
31	"	"	ポリ(メタ アクリレート)	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	5	90	630	>180	>7
32	"	"	化合物w	トリプロキソモビオキシニト ニルメタクリレート	633	10	90	630	>180	>7

【0093】\* 25℃、60%RH保存下における耐  
久性

\*\* 90℃保存下における耐久性

【0094】

【発明の効果】本発明に依り、広い波長領域に渡って高  
感度で、化学的に安定であり、かつ高解像度、高回折効  
率、高透明性を有する体積位相型ホログラムを簡便に製

\* 造することが可能となる。

【0095】

【図面の簡単な説明】

【0096】図1は、ホログラム作成用二光束露光装置  
のブロック図を示す。

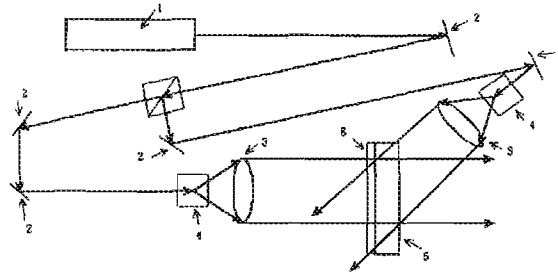
【0097】

【符号の説明】

1: レーザー発振装置  
2: ミラー  
3: レンズ

4: スペシャルフィルター  
5: ガラス板  
6: 感光膜

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G03F 7/028

7/033

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of a volume phase type hologram using the hologram recording material and it which were excellent in chemical stability or an environmental capability-proof, and had the large sensitization wavelength area characteristic and a high sensitivity characteristic, and were excellent in resolution, diffraction efficiency, and transparency.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally the photosensitive materials of a bleaching processing silver salt and a dichromated gelatin system have been used as a charge of hologram recording material. However, both the hologram materials using this needed complicated wet-developing processing, and it had the problem of being further inferior to resolution or an environmental capability-proof, for example, moisture resistance, and weatherability.

[0003] The hologram recording material using a photopolymer is proposed that such a problem should be solved. For example, in JP,62-22152,B, the hologram recording material characterized by the polyfunctional monomer which has two or more ethylene nature unsaturated bonds, the polymer of non-cross-linking, and combination with an initiator is indicated. If the known art concerned is followed, can manufacture the hologram outstanding in points, such as diffraction efficiency, resolution, and an environmental capability-proof, but. It had a fault, like problems, such as development unevenness which originates in the manufacturing complicated nature of having adopted the wet process process in manufacture of a hologram and the opening produced at the time of solvent immersion operation, or a crack or it is inferior to a sensitivity characteristic and the sensitization wavelength area characteristic, and a fall of the transparency by a white blush mark, arise. Since the polymer

used was non-cross-linking, there was a fault of being inferior to the intensity of a hardening layer.

[0004]The hologram recording material (and) using the photopolymer which can manufacture a hologram only by interference exposure on the other hand as only down stream processing which does not need a complicated or complicated wet process process in the manufacturing process of a hologram, or its manufacturing method is indicated. For example, in JP,2-3081,A or JP,2-3082,A, The photopolymerization nature constituent for hologram recording and the element for refractive-index pictures which comprise thermoplastic polymer having a substituent in which either polymer or a monomer contains an aromatic ring or a halogen atom, a fluid ethylene nature monomer, and a photoinitiator are indicated. That the hologram excellent in high diffraction efficiency, high resolution, an environmental capability-proof, and transparency will be manufactured if this known art is followed, SPIE "Practical Holography IV", the 1212nd volume, 30 pages (1990) and "Journal of Imaging Science", the 35th volume, 19 pages, and 25 pages (1991) prove. However, in the case where this hologram recording material is applied in full color, in exposure of not less than 600-nm wavelength light, several  $100 \text{ mJ/cm}^2$  also required exposure energy, and it had especially the fault of being inferior to a sensitivity characteristic. Such a fault became production process top problems -- shortening of exposure time cannot be performed -- in the duplicate of a hologram.

[0005]In JP,2-51188,A, the constituent for holograms which becomes the intramolecular which has a difference in a refractive index from the plurality of a compound which has one or more polymerization nature carbon-carbon double bonds is indicated. If this known art is followed, the high resolution and the hologram of high diffraction efficiency which do not need complicated down stream processing will be manufactured, but. Since urethane acrylate with a low glass transition temperature was used for intramolecular as one of the compounds which has one or more polymerization nature carbon-carbon double bonds, it had the fault that it was inferior in the heat resistance characteristics of a hologram.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention provides the simple manufacturing method of a hologram recording material with the characteristic which was excellent in the environmental capability-proof, and is high sensitivity in a large sensitization wavelength area, and was excellent in resolution, diffraction efficiency, and transparency, and the volume phase type hologram using it.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention provides the simple manufacturing method of a volume phase type hologram using the hologram recording material and it which were excellent in the environmental capability-proof and excellent in resolution, diffraction efficiency, transparency, and a sensitivity characteristic.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention persons result in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in consideration of the above many points that the above-mentioned purpose should be attained.

[0009] Namely, a high molecular compound (A) whose first invention is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients, A compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize, Are it a hologram recording material by which it is characterized to include combination of a merocyanine derivative (C) and a sulfonium organicity boron complex (D), and the second invention, A high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients, Are it a hologram recording material by which it is characterized to have an acrylyl group (meta) which can construct a bridge, and the third invention, A refractive index of a high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients, It is a hologram recording material of the first invention, wherein refractive index difference with a refractive index of a compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize is 0.005 or more, A high molecular compound (A) whose fourth invention is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients, a compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can be polymerized, Are in charge of creating a hologram using a hologram recording material including combination of a merocyanine derivative (C) and a sulfonium organicity boron complex (D), After carrying out hologram exposure of this hologram recording material, it is a manufacturing method of a volume phase type hologram applying light and (or) heat.

[0010] Hereafter, this invention is explained extensively.

[0011] First, a high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients used by this invention is illustrated. As a polymer of such a vinyl monomer, methyl, ethyl, propyl, Isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, Neopentyl one, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, dodecyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2-ethylhexyl, 2-methylpentyl, cyclohexyl, adamantyl, Chains, such as isobornyl, dicyclopentanil, and tetrahydrofurfuryl, A letter of branching, and a polymer of acrylic ester monomer (meta) of annular alkyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 4-hydroxybutyl, A polymer of acrylic ester monomer which has hydroxyl groups, such as glycerol, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl, and 2-(meta) acryloyloxyethyl 2'-hydroxypropyl phthalate (meta), Phenyl, 4-methoxy carbonylphenyl, 4-ethoxycarbonylphenyl, 4-butoxycarbonylphenyl, 4-tert-buthylphenyl, benzyl, 4-phenylethyl, 4-phenoxydiethylene glucol, 4-phenoxytetraethylene glycol, A polymer of acrylic ester monomer (meta) containing aromatic rings, such as 4-



phenoxyhexaethylene glycol and 4-biphenyl, A polymer of acrylic ester monomer (meta) containing epoxy groups, such as glycidyl (meta) acrylate, A polymer of acrylic ester monomer (meta) containing iron atoms, such as ferro SENIRU methyl and ferro SENIRU ethyl, Trifluoroethyl, tetrafluoro propyl, heptadecafluorodecyl, A polymer of acrylic ester (meta) containing halogen atoms, such as octafluoropentyl and 2,3-dibromopropyl, A polymer of acrylic ester (meta) containing alkoxysilane groups, such as trimethoxysilylpropyl, A polymer of acrylic ester monomer (meta) containing amino groups, such as N,N-dimethylaminoethyl, a N,N-diethylaminoethyl, and t-butylamino ethyl, (Meta) Acrylic acid, itaconic acid, maleic acid, p-vinylbenzoic acid, 2-(meta) acryloyloxyethyl succinic acid, 2-(meta) acryloyloxyethyl phthalic acid, 2-(meta) acryloyloxypropyl phthalic acid, A polymer of a vinyl monomer containing carboxyl groups, such as 2-(meta) acryloyloxypropyl tetrahydrophthalic acid and 2-(meta) acryloyloxypropyl hexahydrophthalic acid, A polymer of phosphate group content (meta) acrylic ester monomer, such as ethyleneoxide denaturation phosphoric acid (meta) acrylate, Acrylamide, N-butylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, Acrylonitrile, styrene, 4-hydroxystyrene, 4-hydroxymethylstyrene, 4-bromostyrene, chloromethyl styrene, perfluoro styrene, Alpha-methylstyrene, vinyltoluene, vinyl acetate, VCM/PVC, a vinylidene chloride, A polymer of vinyl monomers, such as N-vinyl pyrrolidone, N-vinylcarbazole, vinylpyridine, vinylpyrrolidine, vinylbutyral, and a vinyl acetal, is mentioned, and these copolymers of two or more ingredients are mentioned.

[0012]Next, as a high molecular compound which has an acrylyl group (meta) which can construct a bridge with a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients used in this invention, It is obtained by introducing an acrylyl group (meta) into a high molecular compound which contains as a unit a vinyl monomer which has functional groups, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, a phosphate group, a chloromethyl group, or an epoxy group, among polymers of said vinyl monomer. Such a reactive polymer, for example Functional polymer series "reactive polymer", Yoshio Iwakura, the Kurita \*\*\*\*\* , Kodansha SAIENTIFIKU (1977), Or it is compoundable by a method indicated to functional series "photosensitive polymers", Gentaro Nagamatsu, \*\*\*\*\* , and Kodansha SAIENTIFIKU (1977).

[0013]As a compound (B) which has at least one or more polymerization nature ethylene nature unsaturated bonds of use by this invention, oligomer other than monofunctional or a polyfunctional vinyl monomer may be included, and it may be the amount compound of polymers further. Next, these compounds are illustrated.

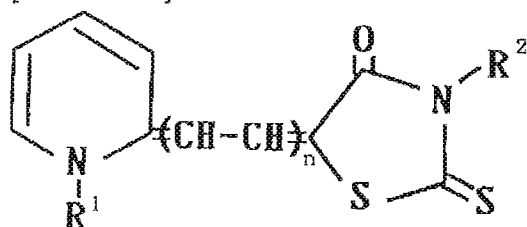
[0014](Meta) Unsaturation acid compounds, such as acrylic acid, itaconic acid, and maleic acid, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Acrylic-acid-alkyl-ester (meta) compounds, such as isobornyl (meta) acrylate, Tetrahydro furil (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, Allyl (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate,

Morpholino ethyl (meta) acrylate, acrylamide (meta), vinyl monomers, such as diacetone (meta-) acrylamide, 2-hydroxyethyl (meta-) acrylate, and N-vinylcarbazole, -- further, An aliphatic series polyhydroxy compound, for example, ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, neopentyl glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,10-Decan diol, trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol, neopentyl glycol, sorbitol, JI, such as mannitol, or poly (meta) acrylic ester, trifluoroethyl (meta) acrylate, Tetrafluoro propyl (meta) acrylate, hexafluoro propyl (meta) acrylate, Fluorine atom content (meta) acrylate compounds, such as octafluoropentyl (meta) acrylate and heptafluorodecyl (meta) acrylate, 2,3-dibromopropyl (meta) acrylate, tribromo FENORUTORI ethylene oxide (meta) acrylate, Bromine atom content (meta) acrylate compounds, such as p-bromophenoxyethyl (meta) AKURETO and tetrabromobisphenol A ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, Phenyl (meta) acrylate, 4-methoxy carbonylphenyl (meta) acrylate, 4-ethoxycarbonylphenyl (meta) acrylate, 4-butoxycarbonylphenyl (meta) acrylate, 4-tert-buthylphenyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, 4-phenoxyethyl (meta) acrylate, 4-phenylethyl (meta) acrylate, 4-phenoxydiethylene glucol (meta) acrylate, 4-phenoxytetraethylene glycol (meta) acrylate, 4-phenoxyhexaethylene glycol (meta) acrylate, 4-biphenyl (meta) acrylate, An acrylate compound containing aromatic rings, such as phthalic acid epichlorohydrin denaturation di(meth)acrylate (meta), An aromatic polyhydroxy compound, for example, hydroquinone, resorcinol, JI or poly (meta) acrylate compounds, such as catechol and pyrogallol, ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation (meta) acrylate of isocyanuric acid, Bisphenol A ECHI (PUROPI) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, (Meta) Heavy metal atom content (meta) acrylate compounds, such as acrylic-ized EPOSHIKI resin, ferro SENIRU methyl (meta) acrylate, ferro SENIRU ethyl (meta) acrylate, and zinc di(meth)acrylate, etc. are mentioned.

[0015]As a merocyanine derivative (C) of use by this invention, they are a general formula (1) thru/or a general formula (12).

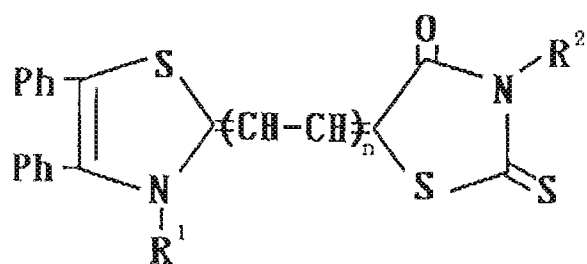
[0016]General formula (1)

[Formula 1]



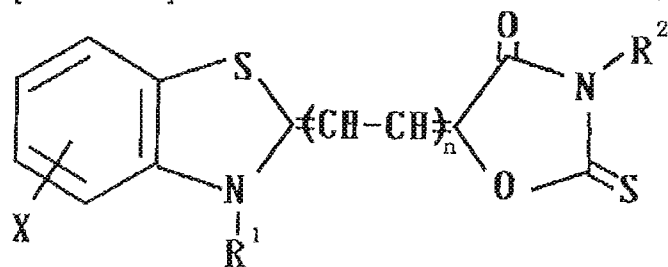
[0017]General formula (2)

[Formula 2]



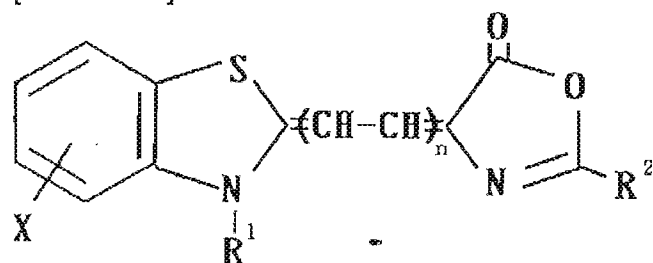
[0018]General formula (3)

[Formula 3]



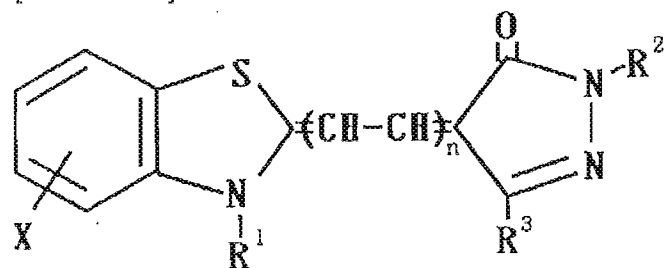
[0019]General formula (4)

[Formula 4]



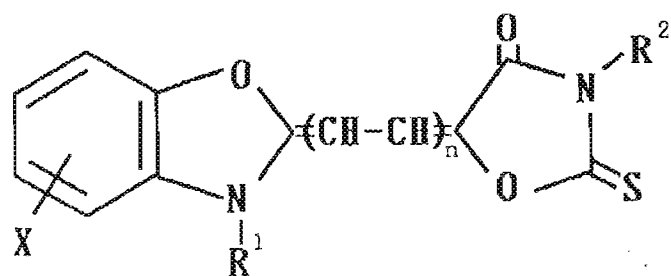
[0020]General formula (5)

[Formula 5]



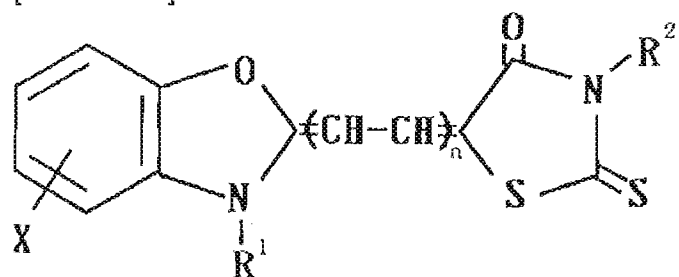
[0021]General formula (6)

[Formula 6]



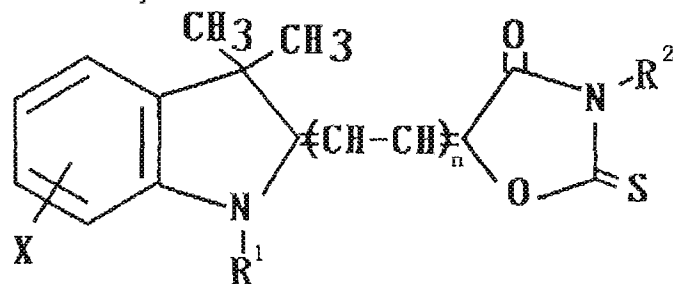
[0022]General formula (7)

[Formula 7]



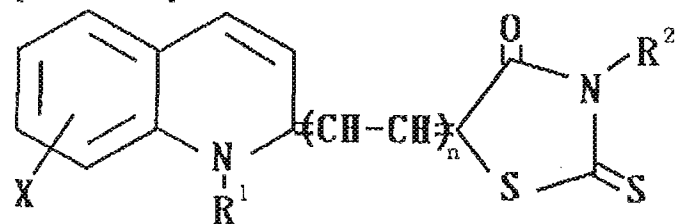
[0023]General formula (8)

[Formula 8]



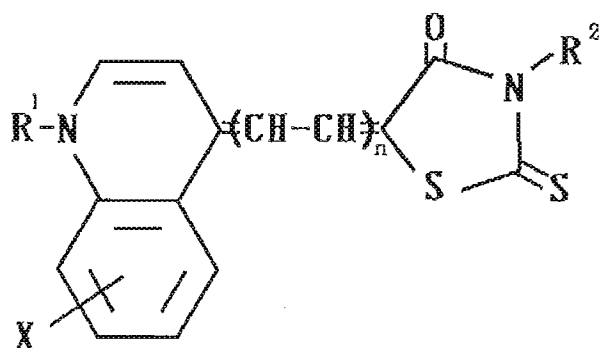
[0024]General formula (9)

[Formula 9]



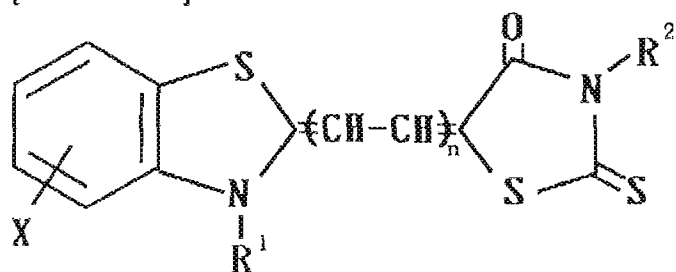
[0025]General formula (10)

[Formula 10]



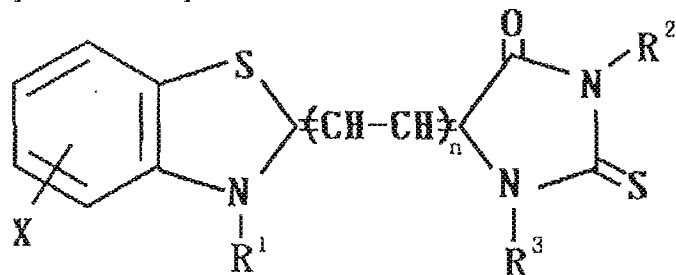
[0026]General formula (11)

[Formula 11]



[0027]General formula (12)

[Formula 12]



(In a general formula (1) thru/or a general formula (12), n expresses 1 or 2.) In a general formula (3) thru/or a general formula (12), X expresses a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, a substitution aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, or a halogen atom, and Ph expresses a phenyl group in a general formula (2). In a general formula (1) thru/or a general formula (12), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup>, respectively An alkyl group, a substituted alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, a substitution aryl group, or an aralkyl group is shown, and it may be mutually the same or may differ. The merocyanine derivative (C) expressed is mentioned.

[0028]As a substituent of a substituted alkyl group, halogen atoms, such as fluoride, chlorine, bromine, and iodine, Hydroxyl, a carboxyl group, a cyano group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, A dialkylamino group, a tetrahydro furil group, an oxanil group (or

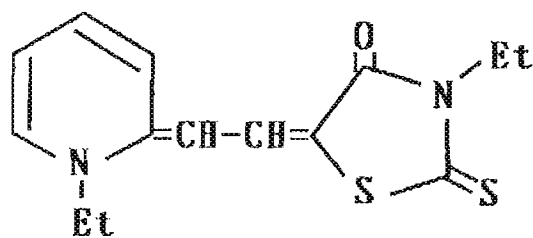
tetrahydropyranyl group), or the dioxanil group is expressed, and these substituents express a substituted alkyl group which two pieces combined with an alkyl group one piece. As an example of a substituted alkyl group, besides an example in case the above-mentioned substituent X expresses a substituted alkyl group, A carboxymethyl group, a 2-carboxyethyl group, a 3-carboxypropyl group, A cyanomethyl group, 2-cyanomethyl group, 3-cyanopropyl group, a methoxy ethyl group, A 2-methoxy ethyl group, a 3-methoxy propyl group, an ethoxymethyl group, A dimethoxymethyl group, a 2,2-dimethoxyethyl group, a 2,2-diethoxymethyl group, A methoxy carbonylmethyl group, an ethoxy carbonylmethyl group, a propoxy carbonylmethyl group, 2-(carbomethoxy) ethyl group, 2-(ethoxycarbonyl) ethyl group, a dimethylamino group, a diethylamino group, a dipropylamino group, a methylethylamino group, a 2-tetrahydro furil group, 2-oxa nil group, 4-oxa nil group, and the dioxanil group can be mentioned.

[0029]As an alkenyl group, an alkenyl group of linear shape to 2-4 carbon atom or a letter of branching can be expressed, and a vinyl group, an allyl group, 1-propenyl group, 2-butenyl group, 3-butenyl group, and an isopropenyl group can be mentioned as the example. A general formula (1). A merocyanine derivative expressed with a general formula (12) Or "Studies in the 73rd volume, the 5326-5332nd page (1951), and L.G.S. Brooker and others of "Journal of American Chemical Society." In accordance with a method of a statement, it can compound to the Cyanine Dye Series XI and The Merocyanines", or can obtain from Japanese Sensitizing dye research institute.

[0030]A compound shown below is mentioned as an example of such a merocyanine derivative. Namely, 5 - [(1'-ethyl-2'-p-ylidene) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3'-ethyl-4',5'-diphenyl-2'-thia ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethyl-4-oxo 2-thio KISOSAZO lysine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Ethylidene] The-2-phenyl-5 (4) oxazolone, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Ethylidene] A-1-phenyl-3-methyl-pyrazolone, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzooxa ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethyl-4-oxo 2-thio oxazolidine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzooxa ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3',3'-dimethyl- 2'-indri NIRIDEN) Ethylidene] -3-ethyl-4-oxo 2-thio KISASAZO lysine, 5 - [(1'-ethyl-2'-kino RIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(1'-ethyl-2'-kino RIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Ethylidene] -3-ethylrhodanine, 5 - [(3'-ethyl-2'-benzothia ZORIRIDEN) Butenylidene] -3-ethylrhodanine etc. can be mentioned. A concrete compound (a) thru/or a compound (l) is shown below.

[0031]Compound (a)

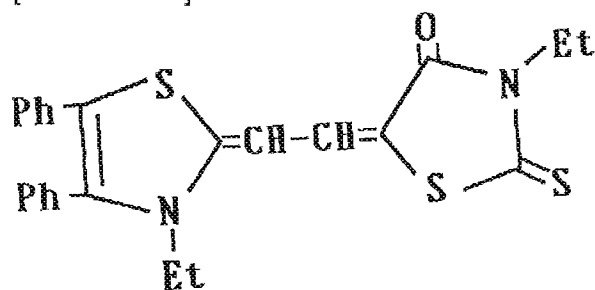
[Formula 13]



(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0032]Compound (b)

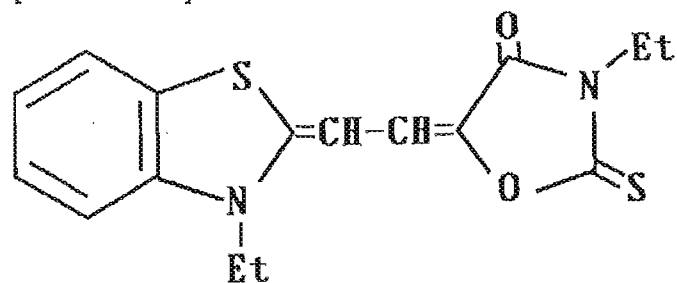
[Formula 14]



(Et expresses an ethyl group among a formula and Ph expresses phenyl.)

[0033]Compound (c)

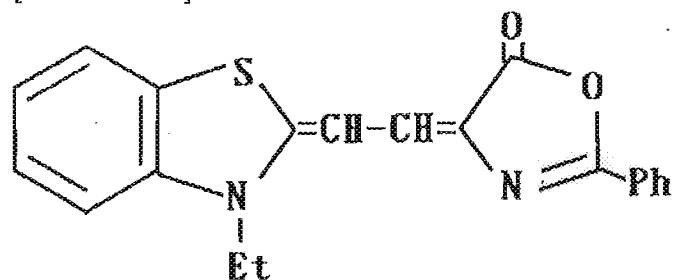
[Formula 15]



(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0034]Compound (d)

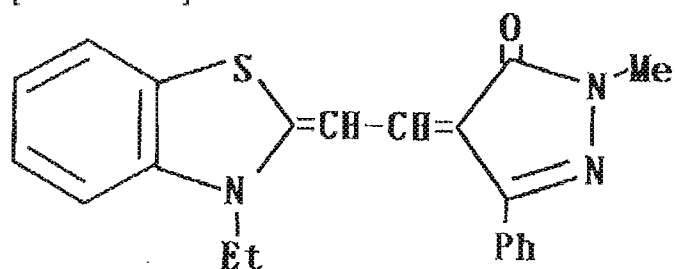
[Formula 16]



(Et expresses an ethyl group among a formula and Ph expresses phenyl.)

[0035]Compound (e)

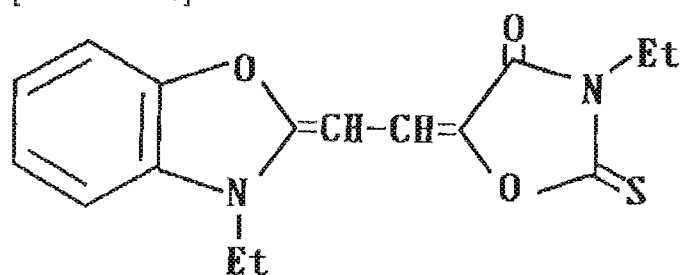
[Formula 17]



(Me expresses an ethyl group among a formula, Et expresses an ethyl group, and Ph expresses phenyl.)

[0036]Compound (f)

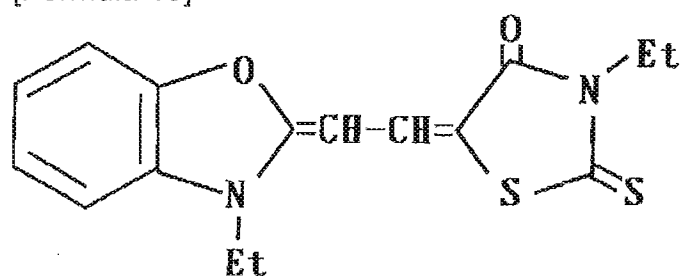
[Formula 18]



(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0037]Compound (g)

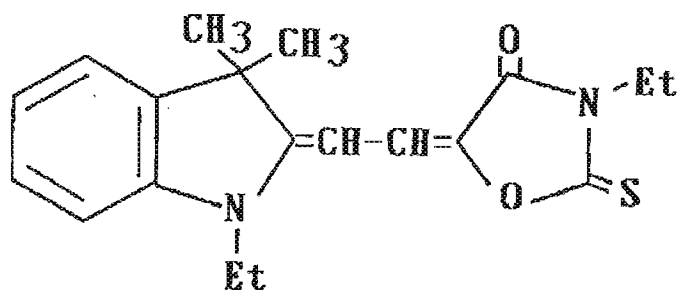
[Formula 19]



(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0038]Compound (h)

[Formula 20]

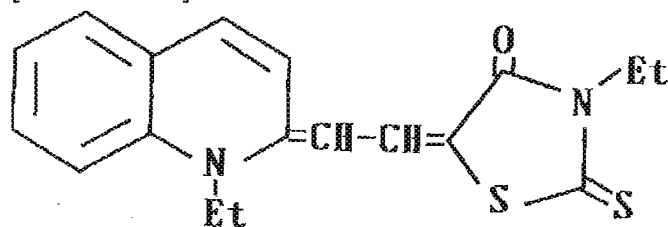




(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0039]Compound (i)

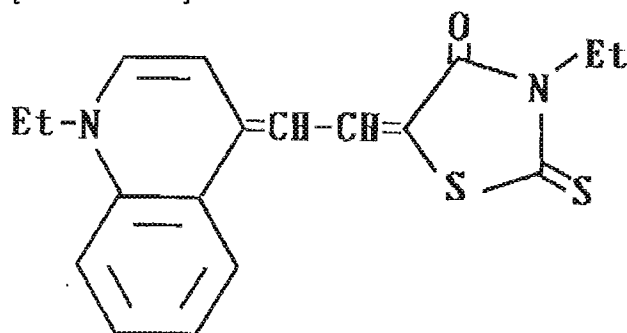
[Formula 21]



(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0040]Compound (j)

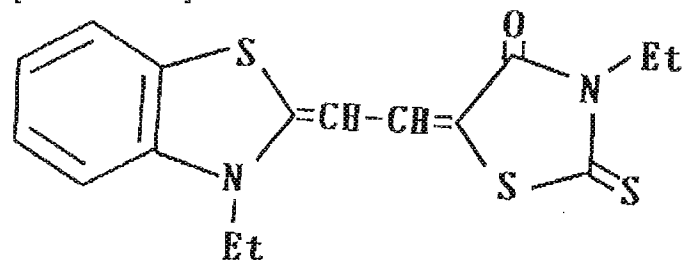
[Formula 22]



(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0041]Compound (k)

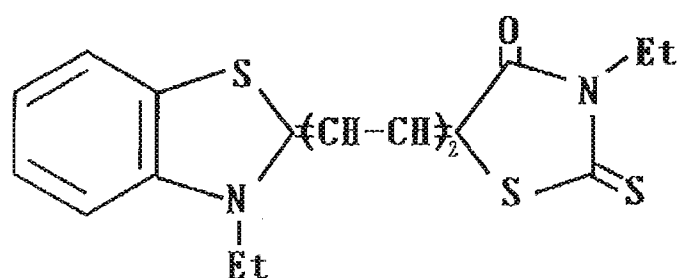
[Formula 23]



(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0042]Compound (l)

[Formula 24]

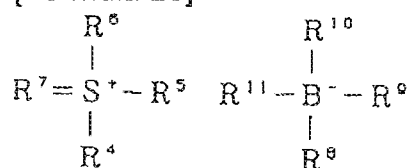


(Et expresses an ethyl group among a formula.)

[0043]Next, a sulfonium organicity boron complex (D) of use by this invention is a general formula (13).

[0044]General formula (13)

[Formula 25]



(Independently  $R^4$  in a formula,  $R^5$ , and  $R^6$ , respectively) The alkyl group which may have a substituent, the aryl group which may have a substituent, The alkenyl group which may have a substituent, the alkylene group which may have a substituent, The alicycle group which may have a substituent, the alkoxy group which may have a substituent, The aryloxy group which may have a substituent, the alkylthio group which may have a substituent, The basis chosen from the arylthio group which may have a substituent, and the amino group which may have a substituent,  $R^7$  an oxygen atom or a lone-pair electrons  $R^8$ ,  $R^9$ , The alkyl group in which  $R^{10}$  and  $R^{11}$  may have a substituent independently, respectively, The aryl group which may have a substituent, the alkenyl group which may have a substituent, The basis chosen from the alkynyl group which may have a substituent is shown, and  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  may be cyclic structures which the two or more basis has combined, do not serve as an aryl group in which  $R^4$ ,  $R^5$ , and  $R^6$  may have a substituent simultaneous [ two or more ], and  $R^8$ ,  $R^9$ , All  $R^{10}$  and  $R^{11}$  do not serve as an aryl group which may have a substituent simultaneously. The sulfonium organicity boron complex chosen from the sulfonium organicity boron complex or oxo sulfonium organicity boron complex expressed is shown. The sulfonium organicity boron complex expressed with a general formula (13) is [ Japanese Patent Application No. / No. 56831 / four to ] compoundable in accordance with the method of a statement.

[0045]In substituent  $R^4$  on sulfonium in a general formula (13), or an oxo sulfonium cation,  $R^5$ , and  $R^6$ , As an alkyl group which it may have, a substituent A methyl group, an ethyl group, a

propyl group, An isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, A pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a decyl group, dodecyl, an octadecyl group, An allyl group, benzyl, an acetonyl group, a phenacyl group, a salicyl group, An anisyl group, a cyanomethyl group, a chloromethyl group, a bromomethyl group, a methoxy carbonylmethyl group, An ethoxy carbonylmethyl group, a menthyl group, the Pina Nils group, etc. as an aryl group which may have a substituent, A phenyl group, p-tolyl group, a xylyl group, a mesityl group, a KUMENIRU group, p-methoxyphenyl group, a biphenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, A phenanthryl group, p-cyanophenyl group, a 2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl group, p-fluorophenyl group, p-chlorophenyl group, p-dimethylaminophenyl group, p-phenylthiophenyl group, etc. as an alkenyl group which may have a substituent A vinyl group, 1-propenyl group, 1-butenyl group, a 3,3-dicyano 1-propenyl group, etc. as an alicycle group which may have a substituent, A cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a norbornyl group, a bornyl group, 1-cyclohexenyl group etc. as an alkoxy group which may have a substituent A methoxy group, A tert-butoxy group, a benzyloxy group, etc. as an aryloxy group which may have a substituent, A phenoxy group, p-tolyloxy group, p-fluorophenoxy group, p-nitro phenoxy group, etc. as an alkylthio group which may have a substituent, A methylthio group, an ethyl thio group, a butyl thio group, etc. as an arylthio group which may have a substituent, A phenylthio group, p-tolyl thio group, p-cyano phenylthio group, etc. as an amino group which may have a substituent, An amino group, a methylamino group, a dimethylamino group, a cyclohexylamino group, An anilino group, a piperidino group, a morpholino group, etc. are mentioned, and further  $R^4$ , An alkylene group which  $R^5$  and  $R^6$  may be cyclic structures which the two or more basis has combined, for example, may have substituents, such as a tetramethylen group, a pentamethylene group, and a 1,4-dichlorotetramethylen group, Although an ethylene dioxy group, a diethylenedioxy group, a horse mackerel POIRU group, ethylene dithio, etc. are mentioned, this invention is not limited to these.

[0046] In substituent  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , and  $R^{11}$  on an organic boron anion in a general formula (13), As an alkyl group which it may have, a substituent A methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, A pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a decyl group, dodecyl, an octadecyl group, an allyl group, benzyl, etc. as an aryl group which may have a substituent, A phenyl group, p-tolyl group, a xylyl group, a mesityl group, a KUMENIRU group, p-methoxyphenyl group, a naphthyl group, a 2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl group, p-fluorophenyl group, p-chlorophenyl group, p-bromo phenyl group, etc. as an alkenyl group which may have a substituent, As an alkynyl group in which a vinyl group, 1-propenyl group, 1-butenyl group, etc. may have a substituent, although an ethenyl group, a 2-tert-butylethenyl group, 2-phenylethenyl group, etc. are mentioned, this invention is not limited to these.

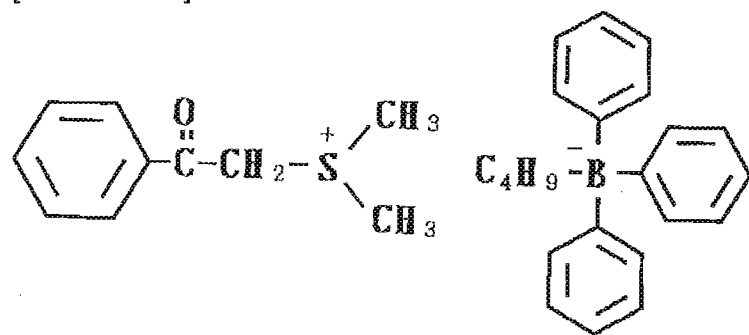
[0047]In a general formula (13), as a desirable structure, especially, Among  $R^4$ ,  $R^5$ , and  $R^6$ , at least one. An allyl group which may have a substituent, benzyl which may have a substituent, It is the structure which is either a vinyl group which may have a substituent, or a phenacyl group which may have a substituent, is an alkyl group in which  $R^8$  may have a substituent, and is an aryl group in which  $R^9$ ,  $R^{10}$ , and  $R^{11}$  may have a substituent.

[0048]Although it is required that photosensitization decomposition of the polymerization initiator shown by a general formula (13) should be effectively carried out with a merocyanine derivative (C) as this reason, To at least one of  $R^4$ ,  $R^5$ , and  $R^6$ . By introducing an allyl group which may have a substituent, benzyl which may have a substituent, a vinyl group which may have a substituent, or a phenacyl group which may have a substituent, By being tinged with character which the electronic receptiveness of a polymerization initiator shown by a general formula (13) increases, and these bases decompose from sulfonium or an oxo sulfonium cation preferentially and efficiently, It is because it becomes possible to think that generating efficiency of a free radical increases and to aim at improvement in sensitivity as a result.

[0049]A compound (m) thru/or concrete (s) are shown below.

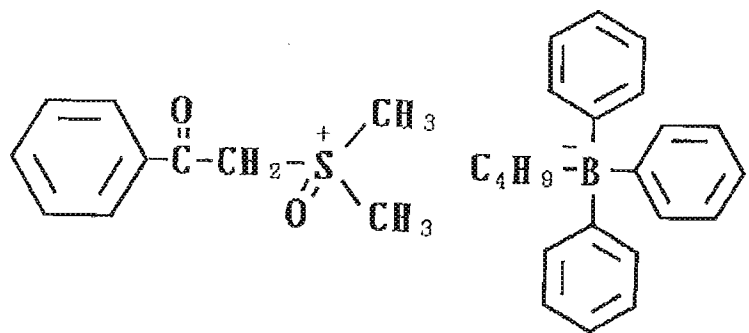
[0050]Compound (m)

[Formula 26]



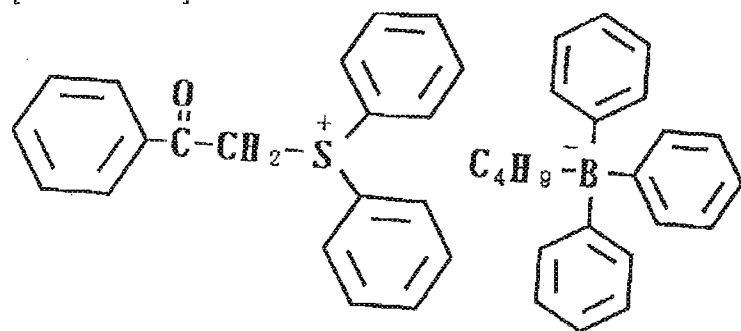
[0051]Compound (n)

[Formula 27]



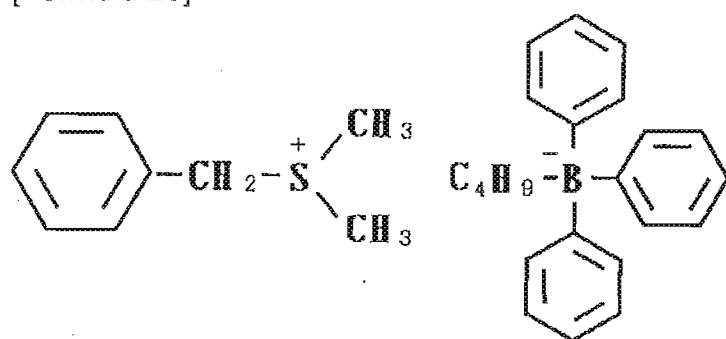
[0052]Compound (o)

[Formula 28]



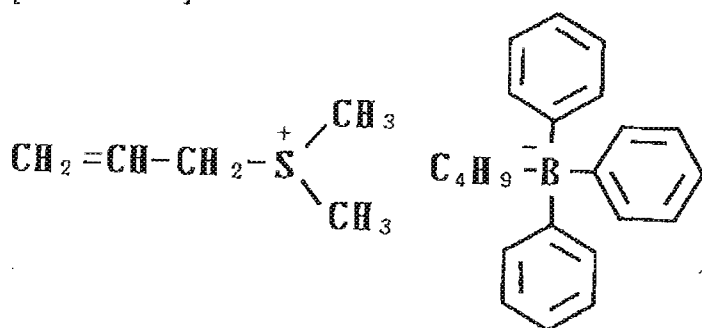
[0053]Compound (p)

[Formula 29]



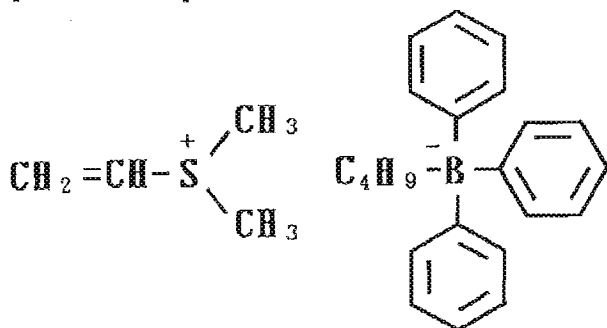
[0054]Compound (q)

[Formula 30]



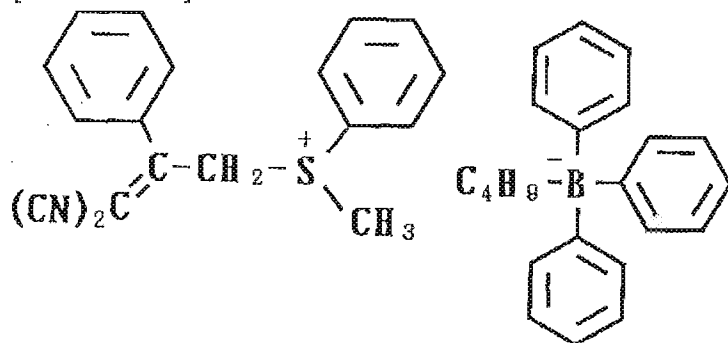
[0055]Compound (r)

[Formula 31]



[0056]Compound (s)

[Formula 32]



[0057]The photosensitive materials for hologram recording of use by this invention, The high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients, The compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize, And although the photopolymerization initiator which consists of a merocyanine derivative (C) and a sulfonium organicity boron complex (D) is dissolved into a suitable solvent by arbitrary concentration, and the obtained solution can be obtained by the ability to apply it in the shape of a coat on substrates, such as a glass plate, The refractive index of the high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients, It is preferred that refractive index difference with the refractive index of the compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize is 0.005 or more, and it is more preferred that refractive index difference is 0.02 or more further. Although there is no specific restriction in the compounding ratio of each above-mentioned ingredient, it is preferred to prepare the concentration of a merocyanine derivative (C) so that the transmissivity of the laser beam for an exposure may be 1% or more.

Furthermore, various additive agents, for example, a plasticizer, a chain transfer agent, an antioxidant, thermal polymerization inhibitor, a leveling agent, etc. may be added if needed.

[0058]Quantity occupied in all the photosensitive materials of a high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients is 30 to 70 % of the weight preferably ten to 90% of the weight, in order to perform hologram recording which has high diffraction efficiency. The amount of compound (B) used which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize, It is 40 - 150 weight section preferably ten to 200 weight section to high molecular compound (A) 100 weight section which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients which is a base material. Since maintenance of high diffraction efficiency and improvement in a sensitivity characteristic will become difficult if it

deviates from a mentioned range, it is not desirable.

[0059]A merocyanine derivative (C) of a general formula (1) thru/or a general formula (12) among photopolymerization initiators of use by this invention, It is preferably used in the range of 0.5 - 15 weight section 0.1 to 30 weight section to high molecular compound (A) 100 weight section which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients. The amount used receives restriction with optical density of photosensitive layer thickness and this thickness. That is, it is preferred that optical density uses it in the range which does not exceed 2. A sulfonium organicity boron complex (D) is preferably used in the range of 1 - 15 weight section 0.1 to 20 weight section to high molecular compound (A) 100 weight section which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients.

[0060]A film is formed on substrates, such as a direct glass plate and a plastic film, by using a sensitizing solution made to dissolve hologram recording photosensitive materials of the above composition ratios in a suitable solvent for a spin coater, a roll coater, a knife coating machine, or a bar coating machine. A protective layer for oxygen interception may be formed on it. A protective layer may paste together a film or boards made from a plastic, such as polyolefine, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, or polyethylene terephthalate, or may carry out coating of the solution of said polymer. A glass plate may be pasted together. In order to improve airtightness between a protective layer and a film (and) or between a substrate and a film, a binder or a liquefied substance may be made to exist.

[0061]A sensitive plate or a film formed above with hologram recording photosensitive materials produced by making it like, After fixing to an electrode holder so that it may not be influenced by vibration, it irradiates with visible light laser, such as helium-Cd laser, Ar ion laser, helium-Ne laser, Kr ion laser, or ruby laser, and volume phase type hologram record is performed. An example of an optical system is shown in drawing 1.

[0062]A sensitive plate or a film by which hologram recording was carried out needs to apply light and (or) heat for fixing of an unexposed portion or a portion with few light exposures. Visible light and (or) ultraviolet radiation, such as a carbon arc, a high-pressure mercury-vapor lamp, a xenon lamp, a metal halide lamp, a fluorescent lamp, a tungsten lamp, etc. besides visible light laser, are used for light. As for heat, heating among 40 to 160 °C is preferred. Light and heat may be simultaneously applied to a sensitive plate or a film by which hologram recording was carried out, or light and heat may be applied independently. Operation of exfoliating a protective film before and after applying light and (or) heat may be performed.

[Function]The high molecular compound (A) whose hologram recording material of use by this invention is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients, The combination of the compound (B) and merocyanine derivative (C) which have at least one ethylene nature unsaturated bond which can polymerize, and a sulfonium

organicity boron complex (D) is included.

[0063] In [ if the hologram recording material of this photopolymerization nature is irradiated with a laser beam in hologram recording ] the strong part of this interferential action in a laser radiation part, The compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds where the polymerization reaction of the compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize arises, which are in the weak part of interferential action in that case, and which can be polymerized spreads and polymerizes to the strong part of the interferential action of this laser beam. Therefore, in the strong part of the interferential action of this laser beam, density improves compared with the weak part of interferential action, as a result, among both parts, refractive index difference arises and a hologram is recorded. The refractive index of the high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients at this time, When refractive index difference with the refractive index of the compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds which can polymerize is 0.005 or more, the refractive index difference of the strong part of the interferential action of this laser beam and a weak part becomes large, and it is guessed that the volume phase type hologram with high diffraction efficiency was manufactured.

Furthermore, after hologram recording, by adding the tail end process by light and (or) heat, the polymerization of the compound (B) which has at least one or more ethylene nature unsaturated bonds in which the unreacted polymerization is possible is promoted, it is chemically stable and a hologram without aging is manufactured. In the case where the high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients has an acrylyl group (meta) which can construct a bridge at this time, Crosslinking reaction arises between (A) and (B), it is still more chemically stable and a hologram without aging is manufactured. The merocyanine derivative (C) which remained as a coloring component is effectively decolorized by down stream processing, and the transparency of a hologram is made to improve by it after this.

[0064]

[Example] Based on an example, this invention is explained more to details below. In each following example, especially, a part expresses a weight section, as long as there is no notice. Example 1 poly methyl methacrylate 100 copies Phenoxy ethyl acrylate 90 copies Merocyanine derivative (compound a) Two copies Sulfonium organicity boron complex (compound m) Five copies Dioxane The sensitizing solution which consists of the 900-copy above on a 100x125x3-mm glass plate, It applied using a 3-mil applicator so that the thickness after sensitizing solution desiccation might be set to 7 micrometers, and the sensitive plate for hologram recording was created. The 5-% of the weight solution of polyvinyl alcohol was applied by a 3-mil applicator. After carrying out hologram exposure to this sensitive plate using



the 488-nm light of Ar ion laser by the optical system for hologram creation shown in drawing 1, one side of 2 light flux was intercepted and it exposed to the same exposure time as hologram exposure, and it set in 120 ° oven after that for 1 hour. Diffraction efficiency was measured with the product ARTmade from Jasco Industry25C type spectrophotometer. This device can install a photograph multimeter with a 3-mm-wide slit on the circumference with a radius [ centering on a sample ] of 20 cm. 0.3-mm-wide monochromatic light was entered into the sample at the angle of 45 degrees, and the diffracted light from a sample was detected. The ratio of the biggest value except regular reflection light and a value when a sample is not placed but direct incident light is received was made into diffraction efficiency. By light exposure  $5 \text{ mJ/cm}^2$ , the hologram whose playback wavelength is 500 nm and whose diffraction efficiency is 70% was produced. Even if it neglected this hologram for seven days in 180 days or under the environment of 90 ° under the environment of 25 ° and 60%RH, the decline in diffraction efficiency was not accepted.

[0065]The merocyanine derivative (a) in two to example 12 Example 1 was replaced with the merocyanine derivative (b) thru/or the merocyanine derivative (l), and a sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the same operation as Example 1 was performed were summarized in the 1st table, and were shown. In Examples 5 thru/or 8, in Examples 9 and 10, the 633-nm light of helium-Ne laser was used, and the 647-nm light of Kr ion laser was used for the 514-nm light of Ar ion laser by Example 12.

[0066]Replaced the sulfonium organicity boron complex (m) in 13 to example 18 Example 12 with the sulfonium organicity boron complex (n) thru/or the sulfonium organicity boron complex (s), and also. A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when it was operated by the same method as Example 12 were summarized in Table 2, and were shown.

[0067]A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the monomer in example 19 Example 10 which can be polymerized was changed to tetrabromobisphenol A ethylene oxide denaturation dimethacrylate and also it was operated by the same method as Example 10 were summarized in Table 3, and were shown.

[0068]A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the monomer in example 20 Example 10 which can be polymerized was changed to N-vinylcarbazole and also it was operated by the same method as Example 10 were summarized in Table 3, and were shown.

[0069]A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the monomer in example 21 Example 10 which can be polymerized was changed to tribromo FENORUTORI ethylene oxide denaturation acrylate and

also it was operated by the same method as Example 10 were summarized in Table 3, and were shown.

[0070]A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the monomer in example 22 Example 10 which can be polymerized was changed to ferro SENIRU ethyl methacrylate and also it was operated by the same method as Example 10 were summarized in Table 3, and were shown.

[0071]A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when PMMA in example 23 Example 21 was changed to poly (isobornyl methacrylate) and also it was operated by the same method as Example 21 were summarized in Table 3, and were shown.

[0072]A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when PMMA in example 24 Example 21 was changed to poly (vinylbutyral) and also it was operated by the same method as Example 21 were summarized in Table 3, and were shown.